

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-239036

(43)Date of publication of application : 25.09.1989

(51)Int.Cl. C03C 3/093

(21)Application number : 63-062970

(71)Applicant : F G K:KK

(22)Date of filing : 16.03.1988

(72)Inventor : MORISANE TOSHIMICHI

(54) HIGH-STRENGTH GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive improvement in safety and rigidity, increase in density and decrease in hygroscopicity and enable reduction in sheet thickness, by constituting high-strength glass of SiO₂, Al₂O₃, R₂O, ZnO and B₂O₃ at a specific composition ratio.

CONSTITUTION: Glass is subjected to chemical strengthening by carrying out prescribed ion exchange in glass with a treating solution consisting of, e.g., 100wt.% KNO₃ or 60wt.% KNO₃ and 40wt.% NaNO₃, for the chemical strengthening and regulating the composition so as to provide 60.0-70.0wt.% SiO₂, 0.5-14.0wt.% Al₂O₃, 10.0-32.0wt.% R₂O (R is alkaline metal), 1.0-15.0wt.% ZnO and 0.5-14.0wt.% B₂O₃.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-239036

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月25日

C 03 C 3/093

6570-4 G

審査請求 有 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 高強度ガラス

⑯ 特 願 昭63-62970

⑰ 出 願 昭63(1988)3月16日

⑱ 発 明 者 森 実 敏 倫 東京都練馬区羽沢2-26-12

⑲ 出 願 人 株式会社エフ・ジー・ ケー 神奈川県横浜市緑区川和町1523

⑳ 代 理 人 弁理士 菅 直 人 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高強度ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量に基づき、 SiO_2 : 50.0~70.0%、 Al_2O_3 : 0.5~14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0~32.0%、 ZnO 1.0~15.0%、 B_2O_3 : 0.5~14.0%から成る高強度ガラス。

(2) (イ) 重量に基づき、 SiO_2 : 50.0~70.0%、 Al_2O_3 : 1.0~14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0~32.0%、 ZnO 1.0~15.0%、 B_2O_3 : 0.5~12.0%から成る基本成分88%以上と、

(ロ) 重量に基づき、 PbO 、 BaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgO 、 SrO の、任意成分の中から選ばれた少なくとも1種の添加成分12%以下を含む高強度ガラス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気部品、電子部品、磁気記録・光記録・光磁気記録装置およびそれらの再生装置、特に上記磁気・光・光磁気装置の貯蔵素子となるメモリーディスク、すなわち、磁気ディスク、光ディスク、光磁気ディスク用基板等に使用する高密度記録用ディスク基板、並びに樹脂成形体、特に眼鏡用樹脂レンズモールド(型)のような強度が必要でしかも高精度の仕上げを必要とする透明製品、および紫外線硬化型樹脂成形用の型に用いる材料に関する。

(従来の技術)

高密度記録用のディスク基板としては、プラスチックおよび無機ガラスが検討されている。しかしプラスチックは吸湿性が高いのが最大の弱点である。従ってその欠陥を補うため記録膜の耐湿改良および基板材料の改良が検討課題となっている。ところが経時変化に見られるように、長期の信頼性を得るには不安定要素が多い。

従来のソーダ石灰ガラス、ソーダアルミノ珪酸ガラス、珪酸塩ガラス等を化学強化したものに
見られるような、それ自身単体使用の場合は、自然破壊の確率は低い、記録膜との接合によるマイグレーション（イオン移動・拡散）によって生じる引張応力因子によって爆発的破壊につながる確率が高い。

従って合わせ条件で使用する場合は、結晶化構造を持つガラスセラミックスが最適と考えられる。

上記自然破壊および割れ現象の内容について詳細に述べる。

化学強化ガラスの場合、基板ガラス—化学強化層—記録膜（無機質・有機質）の組合せは、基板ガラスに対して化学強化層は圧縮応力強化層に対して記録膜とかその他の合わせ材料が引張応力となるような関係が必要条件となる。

正合結合的には合わせ材料としてはガラス基板よりも融点の低いことが理想の組合わせであるが、合わせ条件の技術は上記のみに限られるものではなく、もちろんわずかではあるが例外もある。

られる。

従ってガラスの表面に一樣に圧縮応力が加えられている場合には、外部からの張力は圧縮応力を打消すために使われるので、その分だけガラスは強化される。これが化学強化現象であるが、マイグレーションにより化学強化層（圧縮応力強化層）がなくなり、引張り応力が直接加わった場合について考慮しなければならない。

（発明が解決しようとする問題点）

最近のエレクトロニクス技術、特にコンピュータに代表される情報関連技術の進展に伴って、より本格的な情報化社会への対応がすでに始まっている。

半導体レーザを用いて文書・データ・写真・TV画像等の情報を迅速に記録再生できる光ディスクメモリーは、従来の磁気メモリーと比較して記録密度が50～500倍あり、大量の情報を蓄積できる装置として追記型の光ディスクメモリーが実用化されている。

上記光ディスクメモリーの特徴として光メモリー

化学強化されたガラスの場合、組成系によっては、特に化学強化層が深く入り過ぎた場合、割れ現象あるいは収縮方向に割れが生じる。又合わせる材料との複合体の場合、ベースとなる基板ガラスと合わせ材料との熱膨張係数を一致させることが必要である。

しかしながら合わせ材料が無機質であるか有機質であるかを問わずマイグレーションなどの現象が起こり、合わせ面を通して何らかの形で引張応力が生じた場合、環境条件により多少の差異はあるが、爆発的な破壊現象を起こすことがある。

このように化学強化ガラスは、場合によって非常に危険を伴うものであり、ガラス単体で使用する以外は不可能な場合が多い。

表面圧縮応力に対して未処理のガラス部分は、急冷強化法、化学強化法であってとも3m/m以上の板厚を必要とするのは常法である。

現有の高密度記録用ディスク基板の場合、板厚2m/m以下の規格が多く、今後更に高密度化されるのに伴って板厚はますます増えるものと考え

—はCD（コンパクトディスク）やVD（ビデオディスク）から、CD-ROM（CD—Read Only Memory）、追記型（DRAW；Direct Read After Write）ディスクと発展し、消去再生書込み可能な光磁気型（EDRAW；Erasable Direct Read After Write）ディスクの登場も間近いものとみられている。

光ディスクメモリーの特徴としては下記の通りである。

1. 非接触で記録再生が可能である。
2. ランダムアクセスが可能である。
3. 複製品が廉価である。
4. 高密度・高容量化が可能である。

以上の様な特徴を生かしながら、光ディスクはCD、VD等の民生用から映像ファイリング、文書ファイリング等のオフィスオートメーション機器、情報処理機器へと用途が拡大し、今後は電子計算機へ用途を拡大するために、より高い信頼性、高速転送レート、高速検索技術の開発が課題とな

っている。

これらの光ディスクの基板の材料としては、現在のところプラスチックが圧倒的に多く使用されており、一部の追記大型コードデータ用光ディスクには化学強化ガラス（ソーダ石灰ガラス、ソーダアルミノ珪酸ガラス、硼珪酸塩ガラス）がテスト使用されている。

しかし従来のプラスチック基板は熱による変形、複屈折性、吸湿による反り等の欠陥があることが指摘されている。また従来の化学強化ガラスは、基板自体の見掛け上の強度は向上するが、記録膜と合わせた場合、マイグレーション等の現象によって化学強化層が浸食され、強度が低下する。更に基板ガラスに対して記録膜に引張応力が発生した場合には爆発的に破壊が起こり、周囲の機器に損傷を及ぼす。

以上のように、光ディスクメモリーの基板材料としてのプラスチックおよび化学強化ガラスは、それぞれ一長一短があり、用途に応じた使い方がなされていくであろうが、これから先、高性能化

が要求される基板材料としては対応しきれないものではない。

光ディスク、光磁気ディスク等の基板としては、耐熱性、機械的強度、高加工精度を有し、また複屈折性の少ない性質を持ち、マイグレーションの少ない圧縮応力層が緩やかに拡散しているZnOを含有していることを特徴とする本発明の高強度ガラス製の基板が必要となる。

化学強化ガラスは、強化されてはいるものの前記のように割れることがあり、また高価である等の欠点が指摘されている。しかし本発明の高強度ガラスは、記録膜の貼合わせによっても高い機械的強度を示し、また記録密度が向上することから単位メモリー当たりのコストはかえって割安になる。

従って本発明の化学強化されたガラスによる基板の特徴は下記のように表現することができる。
すなわち

1. 空気中の酸素や水分を通さないため記録膜の劣化を防げる。

ク基板は記録膜の保護も兼ねているので、基板材料は、温度、湿度、機械的強度などの環境条件に対して強いことが望まれる。

光学的特性については、レーザー出力と媒体感度の関係から、ガラス基板の透過率が高いほどよい。また複屈折が大きいと、光検出器のレベル変動を生じたり、レーザーへの戻り光量が増してノイズが発生しやすくなる。

特に光磁気ディスクの場合は、光の偏波面の回転を利用して信号を検出するので、ディスク基板の複屈折の存在は大きな障害となる。また基板の傾きや厚さの変化は光学的収差の原因となる。

いずれにしても本発明の高強度ガラスを用いた基板は、アルミニウム製・プラスチック製の基板に比べて表面平滑性がよく、それに加えて高強度であるため肉厚をより薄くすることができて記録密度の向上が可能である。曲げ強度・固さも重要なポイントであるが、従来の技術より1レベル高い精度を実現し、面粗さは15～20 μ m、平坦度（5.25インチディスクの場合）2 μ m以下の

2. 複屈折がほとんどない。

3. 吸湿による反りが起こらない。

4. 剛性が高いため、回転中の変形がない。

5. 加工精度が高く、偏心面振れが起こりにくい。

以上のように本発明の高強度ガラスを用いた基板は、従来の基板の欠点を克服しており、全く理想的なガラス組成である。

今後の技術動向および要求特性と本発明の高強度ガラスの特性として、光ディスク、光磁気ディスクにおいては、光スポット位置の制御が電子光学的に行われるが、この制御には物理的な範囲の制約があるので、ディスク基板自体の機械的特性も十分良好でなければならない。円周方向にうねりがあると、または素材に配向性（ガラス成形工程による）があると、回転時の抵抗摩擦で発生する熱によって面振れを生じ、反りが大きくとレンズ面に接触する虞もある。

偏心が大きいと動作が不安定になる。従って基板の平坦度、同心度が特に重要な因子となるディス

データを得た。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、化学強化ガラスであるにもかかわらず自然破壊を起こさない安全性の高いガラスを提供するものである。

すなわち本発明高強度ガラスは、重量に基づき、 SiO_2 : 60.0~70.0%、 Al_2O_3 : 0.5~14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0~32.0%、 ZnO 1.0~15.0%、 B_2O_3 : 0.5~14.0%から成ることを特徴とする。

また(イ)重量に基づき、 SiO_2 : 60.0~70.0%、 Al_2O_3 : 1.0~14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0~32.0%、 ZnO 1.0~15.0%、 B_2O_3 : 0.5~12.0%から成る基本成分88%以上と、

(ロ)重量に基づき、 PbO 、 BaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgO 、 SrO の、任意成分の中から選ばれた少なくとも1種の添加成分12%以下を含むことを特

徴とするもので、マイグレーションによりガラス表面に圧縮応力を生じ、それが冷却後のガラス表面に残留することによってガラスが強化される強化特性に優れた高強度ガラスを得ることができる。

上記本発明のガラスの組成は、特に厚さ3mm/m以下の薄いガラス板の化学強化に最適であり、表面をほとんど損なうことなく応力層を徐々に深部まで拡散し、すなわち層状態ではなくイオン拡散するため、自然破壊もなく、また化学強化後、精密研磨仕上げを行っても強化度の変化はない。

化学強化は、ガラスの転移点(マイナス100℃付近)以下の温度で、ガラス中に含まれるアルカリイオンと、これより大きいイオン半径を持つアルカリイオンを含むアルカリ溶融塩中にガラスを浸漬することによりイオン交換を行う。

上記イオン交換の結果、アルカリイオンの占有容積の差によってガラス表面に圧縮応力が発生し、その応力が冷却後ガラスの表面に残留するため強化される。

(実施例)

本発明高強度ガラスの化学強化に使用する処理液には次の3種類が選んでいる。

1. KNO_3 100% (重量%)
2. KNO_3 : 60% + NaNO_3 : 40% (重量%)

(特に Li_2O を含有する場合に有効)

3. KNO_3 : 99.5% + H_2SiO_3 : 0.5% (重量%)

上記処理液によってガラス中の Li^+ および Na^+ イオンが処理液中の K^+ および R^+ イオンと交換される。同時に2種類のイオン交換がおこなわれるため、優れた強化特性を呈する。

組成1 (重量%)

SiO_2 : 64.0	Al_2O_3 : 8.5
Na_2O : 8.0	K_2O : 7.0
ZnO : 2.7	Li_2O : 1.0
BaO : 1.0	B_2O_3 : 2.0
TiO_2 : 1.0	ZrO_2 : 4.5
As_2O_3 : 0.3	

組成2 (重量%)

SiO_2 : 62.4	Al_2O_3 : 2.9
Na_2O : 9.0	K_2O : 9.1
CaO : 0.1	MgO : 2.8
ZnO : 11.5	B_2O_3 : 1.1
TiO_2 : 0.6	As_2O_3 : 0.2
Sb_2O_3 : 0.3	

上記組成例1および2の各例によって得られた化学強化の処理時間と抗折強度およびシャルピー強度、応力層の厚さの関係を下記表1に示す。組成例1および2の差はほとんどない。

表 1

使用液 (混塩)	KNO ₃ 99.5% H ₂ SiO ₃ 0.5 % (重量%)			
	組成 1		組成 2	
処理温度(℃)	450	450	450	450
処理時間(HOUR)	4	10	4	10
圧縮応力(Kg/cm ²)	8100	7810	9000	9010
強化層(μm)	70	69	85	100
抗折強度(Kg/cm ²)	9000	8000	9500	9900
シャルピー強度	7.0	6.8	7.0	7.2

に基づき60.0～70.0%必要である。この量が60.0%未満では化学的耐久性が劣化するし、70%より多いと溶融困難となり作業性が低下する。

次にAl₂O₃は、化学的耐久性向上および溶融ガラスの粘性調節などのために使用されるが、この量が0.5%未満ではこれらの効果は不十分であるし、また14.0%より多くなると必要以上にガラスの粘性が増して取扱いが困難になるので好ましくない。

更に、R₂O(アルカリ金属酸化物例えばNa₂O 6.0～14.0%、Li₂O 0～5.0%、K₂O 4.0～13.0%)はガラスの粘性、イオン交換成分、熱膨張係数の調節、溶融温度の低下を目的として、重量に基づきR₂Oとして10.0～32.0%の範囲で用いられる。この量が10.0%未満ではガラスが難溶性となり、また化学強化は不可能となる。また32%より多くなると、ガラスの粘性低下、屈折率の低下、化学的耐久性の劣化、ガラスの化学強化による強度に悪影

上記2例のガラスは粉末状混合物を開口するつばに入れ、1450～1500℃に加熱溶融し、4～12時間この温度に保ち、清澄後4時間かけて徐冷したものである。

なお構造上の均質性から、完全に除亜したのち、化学強化処理を施すことが安定した化学強化法である。従って構造上の不均質(亜その他)、成形上の配向性がある場合、曲がり・ねじれ等が発生する。

表面応力計による検査結果においては、通常のソーダ石灰ガラス、ソーダアルミノ珪酸ガラス、硼珪酸塩ガラスよりも化学強化層が緩徐に拡散しており自然破壊につながることはない。

本発明の課題は、前述のように記録膜との接合によって生じるマイグレーションなどの反応現象で引張応力が起き、自然破壊、あるいは複合時点で破壊を起こさないガラス組成を得ることにあるもので、本発明高強度ガラス(屈折率1.510～1.535 アッペ数63.0～50.0の範囲として)の基本成分中のSiO₂は、全重量

響を来すため好ましくない。

本発明の高強度ガラスは、上記の成分に加えてZnO 1.0～15.0%の基本成分が必要である。この成分は化学的耐久性、屈折率の維持に必要である。また化学強化ガラスに発生する破壊につながる現象を防止する。すなわちイオン交換がソーダアルミノ珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、硼珪酸塩ガラス等に見られるような顕著な強化層を示さず、イオンの拡散が緩徐に行われるため、化学強化層は層状に明確に現れない。そのため記録膜その他の合わせ材料との反応拡散によるマイグレーションがなく、破壊につながることはない。

本発明の高強度ガラスは、以上の基本成分に加えて更にB₂O₃、PbO、BaO、ZrO₂、TiO₂、Li₂O、MgO、CaO、As₂O₃、Sb₂O₃の中から選ばれた少なくとも1種の任意成分を含有させることができる。

これらはガラスの溶融性、泡切れ性、すなわち清澄などを改善するために加えられるが、重量に基づきB₂O₃については12.0%以下、Zr

O₂については4.0%以下、PbOについては12.0%以下、BaOについては12.0%以下、TiO₂については1.0%以下、Li₂Oについては5.0%以下、MgOについては4.0%以下、CaOについては7.0%以下、As₂O₃およびSb₂O₃については各々1.0%以下の範囲で含有させても本発明の高強度ガラスには何らの悪影響もない。

更に本発明においては、前記の基本成分または任意成分に加えて、紫外線透過の必要のない場合(NiO、CoO系着色剤は別)、通常の着色ガラスの製造の際に慣用されている着色成分を含有させることができる。

このような着色成分としては、例えばSe、CuO、Cu₂O、Cr₂O₃、Nd₂O₃、NiO、CoO、MnO₂、(MnO)、Fe₂O₃、(FeO)などの金属酸化物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの着色成分は、その合計量が本発明高強度ガラスの全重量当たり3%以下で

あれば問題は生じない。

下記表2に前記組成1による本発明高強度ガラスの特性値を、表3に、その他の各種組成によって作った本発明高強度ガラスの特性値を示す。

表2

	特 性	組成 1
結 晶 的 性 質	線膨張係数(α) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	86
	-30 \sim +70 $^{\circ}\text{C}$	91
結 晶 的 性 質	100 \sim 300 $^{\circ}\text{C}$	88
	100 \sim 200 $^{\circ}\text{C}$	300<
	JISB3502	2.6 $\times 10^{-3}$
	耐熱衝撃性	511
	(cal/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{SEC}\cdot\text{cm}$)	542
	熱伝導率	527
	ひずみ点	686
機 械 的 性 質	体積点	714
	軟化点	670
機 械 的 性 質	ビッカース硬度	675
	スーア硬度	10 $\times 10^2$
	ヤング係数	5000<
	低折強度	6.9
	シャルピー強度	7<

化 学 強 化 応 力 値	表面圧縮強さ (応力値)	50 \sim 100 (50)
	浸透深さ (応力層)	70 \sim 160 (70)
光 学 的 性 質	屈折率	1.523
	アッベ数	57 \pm 0.5
化 学 的 性 質	密度	2.57
	粉末法	0.02[1]
	1. 耐水性 2. 耐酸性 アルカリ溶出量	0.01[1] 0.02

表3

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
SiO ₂	62.40	61.00	64.00	67.22	65.90	69.40	66.42	68.99	63.88	62.66
Al ₂ O ₃	2.90	8.00	11.50	3.60	0.70	0.50	1.00	2.01	0.37	0.77
Na ₂ O	9.00	11.50	9.50	6.13	12.10	9.00	8.16	13.27	10.26	9.46
K ₂ O	9.10	6.60			5.20	9.30	12.88	2.59	6.76	4.21
CaO	0.10	1.10	2.20				6.25			
MgO	2.80	1.20	2.60							
ZnO	11.50	2.70	2.00	1.00	2.10	10.50	3.24	3.59	5.12	2.00
B ₂ O ₃	1.10	3.50	3.00				2.60	2.96	4.85	8.99
TiO ₂	0.60	0.20								
As ₂ O ₃	0.20	0.60	0.20	0.35	0.30	0.30	0.45	0.30	0.37	0.53
Sb ₂ O ₃	0.30	0.20	0.50							
PbO		1.00			11.80	1.00		6.20		
BaO		0.20		9.20					8.39	11.38
ZrO ₂		1.80			2.00					
Li ₂ O		2.20	4.40							

ガラス組成 (重量%)

〔発明の効果〕

本発明高強度ガラスは、前記特許請求の範囲記載の組成によって構成したものであるから、化学強化されたにもかかわらず自然破壊を起こすことなく安全性が高く、板厚をより薄くすることができる。従って光ディスク、光磁気ディスク等の基板材料に適しており、本発明のガラスで上記記録用基板を作ると、記録膜の劣化を防げる、複屈折がほとんどない、吸湿による反りを生じない、高剛性のため回転中の変形がない、加工精度が高くて偏心面みれが起こりにくい等の効果が得られる。

特許出願人 株式会社エフ・ジー・ケー

代理人 弁理士 菅 直 人

弁理士 高 橋 隆 二

(自発)手続補正書

昭和63年11月 8日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特 許 願第 62970号

2. 発明の名称

高 強 度 ガ ラ ス

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

名 称 株式会社 エフ・ジー・ケー

4. 代理人

住所 東京都渋谷区代々木2丁目11番12号

木村ビル 5階

電話 03(378)1711

氏名 (7558) 弁理士 菅 直 人

(外1名)

補正の対象 明細書「特許請求の範囲」の欄。

補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

2. 特許請求の範囲

(1) 重量に基づき、 SiO_2 60.0～70.0%、 Al_2O_3 0.5～14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0～32.0%、 ZnO 1.0～15.0%、 B_2O_3 0.5～14.0%から成る高強度ガラス。

(2) (イ) 重量に基づき、 SiO_2 60.0～70.0%、 Al_2O_3 1.0～14.0%、 R_2O (ただしRはアルカリ金属) 10.0～32.0%、 ZnO 1.0～15.0%、 B_2O_3 0.5～12.0%から成る基本成分88%以上と、

(ロ) 重量に基づき、 PbO 、 BaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgO 、 SrO 、 CaO の、任意成分の中から選ばれた少なくとも1種の添加成分12%以下を含む高強度ガラス。